UEBER DIE

SPALTBARKEIT DER SULFONE.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität

zu

Erlangen

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ERNST STUFFER

aus Baden (Baden).

FREIBURG I. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1890.

Dem Andenken

seiner geliebten Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0060

Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone.

Als Sulfone bezeichnet man Körper, die das Radikal SO_2 (Sulfuryl) an zwei Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Die am längsten bekannten Sulfone: das Dimethylsulfon, das Diäthylsulfon, das Diphenylsulfon u. A. sind vollkommen neutrale, gegen Säuren und Alkalien durchaus beständige Verbindungen. Durch dieses Verhalten sind die Sulfone scharf unterschieden von Säureestern.

Der zuerst dargestellte Körper, der zwei SO_2-Gruppen enthält, ist das Diäthylendisulfon Craft's[1]. Bald darauf hat Ewerlöff[2] das Aethylendiphenylsulfon dargestellt. Später hat R. Otto[3] eine Reihe ähnlich konstituierter Körper, die er zuerst als „Disulfone" bezeichnet hat, beschrieben; es sind in diesen Disulfonen immer zwei SO_2-Gruppen an vier Kohlenstoffatome gebunden. Zu derselben Art von Disulfonen gehören die von Otto[4] und seinen Schülern dargestellten Phenylendisulfone.

Eine andere, zweite Art von Disulfonen, in welchen sich die beiden SO_2-Gruppen an drei Kohlenstoffatomen befinden, lehrte Baumann[5] kennen und unterschied diese seine Disulfone nach den Formeln:

I.	II.	III.
$RRC(SO_2R)_2$	$RHC(SO_2R)_2$	$H_2C(SO_2R)_2$

[1] Annalen 125, Seite 24.

[2] Berichte d. d. ch. G. IV. 717.

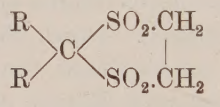
[3] R. Otto und H. Damköhler, Journ. prakt. Chem. 30 (2) 171 und 321.

[4] Berichte d. d. ch. G. XIX. 2417.

[5] Berichte d. d. ch. G. XIX. 2806.

Die Disulfone der Formel II enthalten ein leicht bewegliches Wasserstoffatom, das durch Halogen, wie durch Alkyl substituierbar ist; bei den Disulfonen der Formel III sind zwei solcher leicht beweglicher Wasserstoffatome vorhanden.

Eine weitere Gruppe von Disulfonen hat Fasbender[1] im hiesigen Laboratorium dargestellt, indem er Aethylenmerkaptan mit Aldehyden und Ketonen kondensierte und das Reaktionsprodukt oxydierte. Er erhielt dabei Disulfone, in welchem die zwei Sulfongruppen mit drei Kohlenstoffatomen in ringförmiger Bindung sich befinden, Körper von der Zusammensetzung:



Von Trisulfonen kennt man bis jetzt einen Repräsentanten derjenigen Körper, in welchen die drei Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind, das von Fromm[2] dargestellte Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan. Trisulfone, in welchen die Sulfongruppen an verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind, sind bis jetzt nicht bekannt. Von den Körpern dieser Art, deren Existenz vorauszusehen ist, werden in Folgendem Repräsentanten von zwei verschiedenen Gruppen beschrieben werden:

1. Körper, in welchen die drei Sulfongruppen auf drei verschiedene und zwar benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt sind, und
2. solche, in welchen die drei Sulfongruppen sich an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden.

---

[1] Zur Kenntniss des Aethylenmerkaptans und Thioresorcins und ihrer Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, Inaugural-Dissertation Erlangen 1888.

[2] Annal. Chem. 253, Seite 167.

Die allgemeinen Formeln sind für diese Körper die folgenden:

I. CH_2-SO_2R / $CH-SO_2R$ / CH_2-SO_2R und II. CH_3 / $C(SO_2R)_2$ / CH_2-SO_2R

Eine weitere dritte Art von Trisulfonen stellen die durch Oxydation von Trithioaldehyden und von Trithioketon gebildeten Trisulfone [1] dar, welche sämmtlich als Substitutionsprodukte desTrimethylentrisulfones:

$$CH_2.SO_2.CH_2$$
$$SO_2.CH_2.SO_2$$

zu betrachten sind.

Tetrasulfone sind bis jetzt nicht bekannt geworden; ich habe Versuche zu ihrer Darstellung unternommen, indem ich von den leicht zu erhaltenden Kondensationsprodukten des Glyoxals und verschiedener Merkaptane, wie unten beschrieben wird, ausging und diese der Oxydation unterwarf; es haben jedoch diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

Bei der Untersuchung der in so verschiedenartiger Weise konstituierten Di- und Trisulfone wurde als eines der wesentlichsten Ergebnisse festgestellt, dass ausnahmslos alle Sulfone, in welchen eine Methenyl- oder eine Methylengruppen mit zwei Sulfongruppen in direkter Bindung steht, saure Eigenschaften besitzen und zwar, dass in ihnen die typischen Wasserstoffatome durch Metall bezw. durch Alkyl leicht ersetzbar sind. Andrerseits sind dieselben Sulfone durch das Vorhandensein der oben bezeichneten Bindung einer Methenyl- oder einer Methylengruppe ausnehmend leicht der Substitution durch Halogen zugänglich.

---

[1] E. Baumann und E. Fromm, Berichte d. d. ch. G. XXII, 2592 und 2600. E. Baumann und R. Camps, Berichte d. d. ch. G. XXII, 69.

Dass diese Eigenschaften noch stärker als bei den genannten Disulfonen hervortreten bei dem von Fromm[1] dargestellten Trisulfon, in welchem an einen Methenylrest drei Sulfongruppen gebunden sind, ist nach dem oben Gesagten schon selbstverständlich. In der That reagiert dieser Körper, wie Fromm gezeigt hat, stark sauer und treibt schon in der Kälte Kohlensäure aus den Karbonaten aus.

Während somit die Sulfone nach einer bestimmten Richtung ein ganz gleichmässiges Verhalten zeigen, welches durch ihre Konstitution scharf vorgezeichnet ist, bestehen Unterschiede in dem Verhalten der Sulfone nach einer anderen Richtung, welche von der Zahl und den Bindungsverhältnissen der einzelnen Sulfongruppen nicht in gleicher Weise abhängig ist, das ist die Spaltbarkeit der Sulfone durch Alkalien.

Man kennt Mono-, Di- und Trisulfone, welche in scharfem Gegensatz zu anderen Sulfonen mehr oder weniger leicht verseift werden beim Erhitzen mit Alkalien und sich somit nicht anders verhalten als diejenigen Körper, welche als Ester der Sulfinsäuren zu bezeichnen wären, d. h. mit anderen Worten: es gibt eine Reihe von Sulfonen, welche ihrem Verhalten nach mit Sulfinsäureestern zusammenfallen.

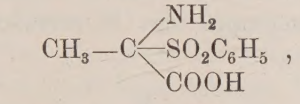
Otto[2], welcher eine grosse Zahl von Versuchen über die Konstitution der Sulfinsäuren veröffentlicht hat, stellte vor einigen Jahren auch Sulfinsäureester dar. Allein diese Körper sind nicht in analysenreinem Zustande erhalten worden; Otto hat vielmehr gerade aus der Leichtigkeit, mit der daraus Sulfinsäure abgespalten wurde, geschlossen, dass er Sulfinsäureester und nicht Sulfone in Händen gehabt habe.

---

[1] l. c.

[2] R. Otto, Berichte d. d. ch. G. XIII, 1272. — R. Otto und A. Rössing, Berichte d. d. ch. G. XVIII, 2493, XIX, 1224. — R. Otto, Berichte d. d. ch. G. XX, 3337.

Bis jetzt ist nur eine Reihe von Körpern bekannt, welche nach Art ihrer Bildung und ihres Verhaltens durchaus als Monosulfone anzusehen sind, von diesen sich aber völlig unterscheiden durch leichte Verseifbarkeit; es sind dies die von Baumann[1] und König[2] dargestellten Oxydationsprodukte der Merkaptursäuren, welche Derivate der α-Phenylsulfon-α-amidopropionsäure darstellen. Der am einfachsten zusammengesetzte unter diesen Körpern ist das α-Phenylsulfonalanin:



welches bei gelindem Erwärmen mit Alkalien in Benzolsulfinsäure, Ammoniak und Brenztraubensäure gespalten wird. Dass in diesem Falle die Spaltbarkeit des Sulfons durch den Umstand, dass neben der Sulfongruppe eine NH_2-Gruppe sich befindet und zwar ausschliesslich dadurch bedingt ist, erhellt daraus, dass die Phenylsulfonpropionsäure, welche Otto[3] dargestellt hat, diese Spaltung nicht zeigt, sondern, wie Otto[4] fand, leicht unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Phenyläthylsulfon zerlegt wird.

Neuerdings hat W. Autenrieth[5] eine andere Reihe leicht spaltbarer Monosulfone dargestellt, die β-Sulfonderivate der Crotonsäure, welche mit Alkalien in Tetrolsäure und Sulfinsäure gespalten werden.

Bei Disulfonen ist eine Spaltbarkeit schon früher von Otto und Damköhler[6] bei dem Aethylendiphenyl-

---

[1] Berichte d. d. ch. G. XVIII, 892.

[2] Die Oxydationsprodukte der Merkaptursäuren. Inaug.-Dissert. Erlangen 1887.

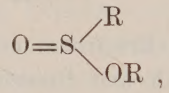
[3] Berichte d. d. ch. G. XXI, 95.

[4] l. c.

[5] Zur Kenntniss der substituierten Crotonsäuren. Inaug.-Dissert. Erlangen 1888, Seite 42.

[6] R. Otto und H. Damköhler, Journ. prakt. Chem. 30 (2) 171, 321.

sulfon konstatiert worden. Dabei zeigte sich das auffällige Verhalten, dass nur eine der beiden Phenylsulfongruppen abgetrennt wurde, und dass das dabei erhaltene Monosulfon, der Phenylsulfonäthylalkohol, der weiteren Einwirkung von Alkali gänzlich unzugänglich wie die am längsten bekannten Sulfone ist. Nach diesem ungleichen Verhalten der beiden Sulfongruppen schien wohl die Annahme Berechtigung zu besitzen, dass die beiden Sulfonreste verschieden konstituierte Gruppen enthalten. Man könnte denken, dass in der durch Verseifung abgespaltenen Phenylsulfongruppe das Schwefelatom vierwertig auftrete:



entsprechend der von Otto[1] angenommenen Konstitution der Sulfinsäure, und dass die bei der Verseifung beständige Sulfongruppe die Konstitution der gewöhnlichen Sulfone besässe.

Diese Annahme würde das ungleiche Verhalten der beiden Sulfongruppen bei der Verseifung wohl erklären können, würde aber als notwendige Voraussetzung die Existenz eines nicht verseifbaren und die eines vollständig verseifbaren Aethylendiphenylsulfones in sich schliessen. Beide Arten von Körpern sind aber bis jetzt nicht darstellbar gewesen.

Um einerseits die Frage, ob die Sulfinsäureester von den Sulfonen wirklich verschiedene Körper darstellen, zu entscheiden und um Gesetzmässigkeiten aufzufinden, von welchen die Spaltbarkeit der verschieden zusammengesetzten Sulfone durch Alkalien abhängig ist, habe ich auf Anregung des Herrn Professor Baumann es unternommen, eine grössere Anzahl verschiedenartig konsti-

[1] R. Otto, Berichte d. d. ch. G. XIII, 1272; XX, 3337. — R. Otto und A. Rössing, Berichte d. d. ch. G. XVIII, 2493; XIX, 1224.

tuierter Sulfone darzustellen und ihr Verhalten, in erster Linie gegen Alkalien, zu prüfen.

Ich habe in Folgendem nur an Di- und Trisulfonen die Spaltbarkeit untersucht; die spaltbaren Monosulfone habe ich dabei nicht weiter verfolgt. Ueber solche Körper hat Otto[1] weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Ueber spaltbare Monosulfone anderer Art, die β-Aethyl- und β-Phenylsulfoncrotonsäure, hat Herr Dr. Autenrieth weitere Versuche ausgeführt, von welchen ich im Einverständniss mit Herrn Dr. Autenrieth anführen darf, dass diese Sulfone gleichfalls verseifbar sind.

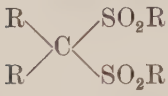
Die nachstehend beschriebenen Versuche knüpfen zunächst an Arbeiten über Di- und Trisulfone, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind.

---

[1] Berichte d. d. ch. G. XXI, 658.

I. Verhalten der Disulfone.

1. Disulfone:



In seiner ersten Mitteilung über Körper dieser Konstitution, von welchen das später als „Sulfonal“ bezeichnete Diäthylsulfondimethylmethan genauer untersucht wurde. erwähnt Baumann[1], dass es zu den beständigsten organischen Verbindungen gehöre, die überhaupt existieren. Weder der Substitution, noch der Oxydation zugänglich, kann es sowohl mit wässeriger als auch mit alkoholischer Kalilauge erhitzt werden, ohne dass irgend welche Einwirkung stattfände. Es war von Interesse festzustellen, ob durch eine grössere oder geringere Anzahl der mit der Sulfongruppe verbundenen Kohlenstoffatome diese ausserordentliche Beständigkeit eine Aenderung erfahren würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Sulfonen obgenannter Konstitution hergestellt.

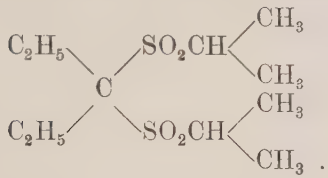
Die quantitativen Verseifungsversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Substanz mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die überschüssige Kalilauge darauf zurücktitriert wurde. Die zum Versuche verwandte Substanz wurde dann durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln wieder gewonnen und durch Bestimmung des Gewichtes derselben der Versuch kontroliert.

Bei qualitativen Versuchen gelangte 30 %ige wässerige und eben so starke alkoholische Kalilauge zur Anwendung.

---

[1] Berichte d. d. ch. G. XIX, 2806.

Diisopropylsulfondiäthylmethan:



Reines Diäthylketon (1 Molekül) und Isopropylmerkaptan (2 Moleküle) wurden durch Einleiten von Salzsäuregas kondensiert; das dabei gebildete Merkaptol wurde mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oxydiert. Dabei bemerkte man bald die Abscheidung von Krystallblättchen, welche namentlich in dem beim Schütteln gebildeten Schaume sich sammeln. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und heiss filtriert. Beim Erkalten schieden sich glänzende Krystallblättchen des gewünschten Disulfons ab, welche bei 97° C. schmelzen; sie sind unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Weingeist, lösen sich dagegen in der Hitze in Wasser und Weingeist, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Chloroform und Benzol.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

Berechnet für $(C_2H_5)_2C(SO_2C_3H_7)_2$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	132	46,47 %	45,90 %	—	—
H_{24}	24	8,45 %	9,07 %	—	—
S_2	64	22,54 %	—	22,20 %	22,18 %
O_4	64	22,54 %	—	—	—
	284	100,00 %.			

I. 0,2640 gr. Substanz gaben 0,4444 gr. CO_2 und 0,2157 gr. H_2O, entsprechend 45,90 % C und 9,07 % H.

II. Ferner resultierten aus 0,2643 gr. Substanz: 0,4273 gr. $BaSO_4$ = 22,20 % S und

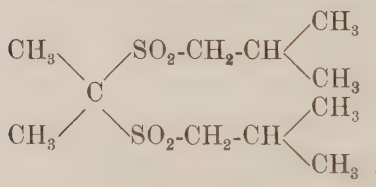
III. ergaben 0,1907 gr. Substanz: 0,3082 gr. $BaSO_4$, gleich 22,18 % S.

Die Ausbeute war sehr gering; es wurde dagegen eine ziemliche Menge isopropylsulfonsaures Kalium erhalten. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht, dagegen in kaltem Alkohol schwer löslich. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse. Kaliumbestimmungen zeigten, dass reines isopropylsulfonsaures Salz vorlag.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_3H_7SO_3K$:	I.	II.
K 24,07 %	23,31 %	24,27 %.

Verseifungsversuche, welche, wie oben geschildert, ausgeführt wurden, ergaben, dass das aus dem Isopropylmerkaptan erhaltene Disulfon nicht minder beständig ist als das Sulfonal. Eine Verseifung desselben konnte auf keine Weise erzielt werden.

Diisobutylsulfondimethylmethan:



Dasselbe wurde durch Oxydation des Isobutylmerkaptols des Acetons erhalten und stellt farblose, in kaltem Wasser nicht, in heissem schwer lösliche Krystalle dar, die bei 64 ° C. schmelzen. In Alkohol ist dieses Disulfon ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol löslich. Dem Körper haftet hartnäckig der Geruch nach Isobutylmerkaptan an und es gelang auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht, diesen Geruch vollständig zu entfernen.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt:

Berechnet für $(CH_3)_2C(SO_2C_4H_9)_2$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	132	46,47 %	45,59 %	—	—
H_{24}	32	8,45 %	8,23 %	—	—
S_2	64	22,54 %	—	22,28 %	22,32 %
O_4	64	22,54 %	—	—	—
	284	100,00 %.			

I. 0,1897 gr. Substanz gaben 0,3171 gr. CO_2 und 0,1567 gr. H_2O, entsprechend 45,59 % C und 8,23 % H.

II. 0,1790 gr. Substanz gaben 0,2905 gr. $BaSO_4$ = 22,28 % S.

III. 0,1851 gr. Substanz gaben 0,2911 gr. $BaSO_4$ = 22,32 % S.

Bei der Darstellung dieses Sulfons wurden ebenfalls reichliche Mengen von sulfonsaurem Salz gebildet, wesshalb die Ausbeute an Disulfon zu wünschen übrig liess. Auch dieses Sulfon ist ganz unverseifbar.

Diisoamylsulfondimethylmethan:

$(CH_3)_2C(SO_2C_5H_{11})_2$.

Dieses Disulfon wurde aus Isoamylmerkaptan Siedepunkt 120° C.) und Aceton in der früher beschriebenen Weise erhalten; es bildet farblose, glänzende Krystallschuppen, die bei 72° C. schmelzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie das Diisobutylsulfondimethylmethan sich verhalten.

Analyse:

Berechnet für $(CH_3)_2C(SO_2C_5H_{11})_2$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	50,00 %	49,73 %	—	—
H_{28}	28	8,97 %	9,18 %	—	—
S_2	64	20,51 %	—	19,98 %	20,25 %
O_4	64	20,51 %	—	—	—
	312	99,99 %.			

I. 0,2911 gr. Substanz ergaben 0,5307 gr. CO_2 und 0,2474 gr. H_2O = 49,73 % C und 9,18 % H.

II. 0,1331 gr. Substanz ergaben 0,1936 gr. $BaSO_3$ = 19,98 % S.

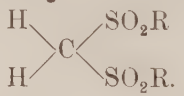
III. 0,1566 gr. Substanz ergaben 0,2310 gr. $BaSO_4$ = 20,25 % S.

Wie die beiden vorhergehenden Disulfone, so wurde auch dieses beim Erhitzen mit Alkalien nicht im geringsten verändert.

Aus den Versuchen, welche mit den drei oben beschriebenen Disulfonen angestellt worden sind, geht somit hervor, dass die Zahl der mit einer Sulfongruppe in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome ganz ohne Einfluss ist auf die Frage der Spaltbarkeit dieser Körper durch Alkalien.

---

2. Methylendisulfone:



Die Untersuchung des Verhaltens der Methylendisulfone gegen Alkalien schien besonders von Bedeutung, weil diese Körper sich mit Alkalien verbinden. Von dem Diäthylsulfonmethan hat Fromm[1] angegeben, dass es zwar durch wässeriges Alkali nicht angegriffen, aber durch Natriumäthylat beim Erhitzen zum grössten Teil zersetzt werde.

[1] Ann. Chem. Pharm. 253, Seite 153.

Eine Anzahl quantitativer Versuche, bei welchen wässerige Kalilauge in verschiedener Stärke zur Anwendung gelangte, ergab zunächst eine Bestätigung der Angaben Fromm's über die Beständigkeit dieses Disulfones Alkalien gegenüber. Da es für die vorliegende Untersuchung von grösstem Interesse war zu ermitteln, ob in einzelnen Fällen nicht eine unvollständige Zersetzung der Sulfone dureh Alkalien statt hat, wurden die Spaltungsversuche auch bei dem Diäthylsulfonmethan quantitativ durchgeführt. Weil dieser Körper in Wasser selbst ziemlich leicht löslich ist, musste eine Verbindung desselben für die quantitative Bestimmung benützt werden. Am meisten geeignet hierfür erschien das zuerst von Baumann [1] und später wieder von Fromm [2] beschriebene Dibromid, $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$; ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung durchaus.

Ein Gramm reines Diäthylsulfonmethan wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle der Bromverbindung wurden bei 100° C. getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 1,718 gr. der Bromverbindung, von welcher durch die Analyse festgestellt wurde, dass es das reine Diäthylsulfondibrommethan darstellte.

	Berechnet für $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden: I.	II.
C_5	60	16,75 %	16,46 %	—
H_{10}	10	2,79 %	3,08 %	—
S_2	64	17,88 %	—	—
O_4	64	17,88 %	—	—
Br_2	160	44,69 %	—	44,00 %
	358	99,99 %.		

I. 0,3090 gr. Substanz gaben 0,1865 gr. CO_2 und 0,086 gr. H_2O = 16,46 % C und 3,08 % H.

II. 0,1425 gr. Substanz lieferten 0,1475 gr. AgBr = 44,00 % Br.

[1] Berichte d. d. ch. G. XIX, 2811.

[2] l. c.

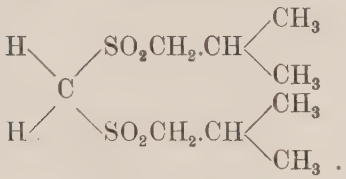
Die Ausbeute an Dibromid betrug somit fast genau 96 % der theoretischen.

Bei den Spaltungsversuchen des Diäthylsulfonmethans wurde in folgender Weise verfahren: 2 gr. Disulfon wurden mit 10 gr. Aetzkali in alkoholischer Lösung zwei Tage lang auf dem Wassserbade am Rückflusskühler erhitzt, sodann der Alkohol durch Abdunsten entfernt und der Rückstand mit Salzsäure neutralisiert. Aus dieser Lösung wurde das Dibromid durch Zusatz von Bromwasser abgeschieden. Dabei wurden 3,459 gr. reines Diäthylsulfondibrommethan erhalten, während die Theorie 3,58 gr. verlangen würde.

Hieraus geht hervor, dass bei Wasserbadtemperatur eine Verseifung des Diäthylsulfonmethans auch durch alkoholisches Kali nicht stattfindet. Einen ähnlichen quantitativen Versuch habe ich unter Anwendung von Natriumäthylat und absolutem Alkohol mit dem Diäthylsulfonmethan angestellt, um zugleich die von Fromm[1] gemachte Angabe über die unter diesen Bedingungen eintretende Zersetzung des Disulfones genauer festzustellen. 2 gr. Diäthylsulfonmethan wurden mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol einen Tag lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde das Disulfon in derselben Weise, wie oben angegeben wurde, in das Dibromid übergeführt, wobei 3,1872 gr. Dibromid erhalten wurden, was einer Ausbeute von 89 % der Theorie entspricht. Aus diesem Versuche geht hervor, dass auch unter diesen Bedingungen nur eine sehr geringfügige Einwirkung des Alkalis statt hat. Diese Zersetzung tritt erst deutlicher ein, wenn man, wie Fromm, das Disulfon mit dem Natriumäthylat in geschlossener Röhre auf 100° C. und darüber erhitzt.

[1] l. c.

Diisobutylsulfonmethan:



Formaldehyd (1 Molekül) wurde mit Isobutylmerkaptan (2 Moleküle) mittelst Salzsäure kondensiert; aus dem abgeschiedenen und durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigten Merkaptale wurde das Sulfon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung erhalten.

Die Krystalle sind farblos und zeigen den Schmelzpunkt 85° C.; sie lösen sich nicht in Wasser in der Kälte, wohl aber in heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol. Auch hier wurde durch Bromwasser in der heissen, wässerigen Lösung zunächst eine Trübung bewirkt, aus welcher sich nach und nach Krystalle des Körpers $CBr_2(SO_2C_4H_9)_2$ abschieden, welche bei 77—78° C. schmelzen.

Die Analyse des Disulfones lieferte folgendes Resultat:

Berechnet für $CH_2(SO_2C_4H_9)_2$:			Gefunden: I.	II.
C_9	108	42,18 %	42,02 %	—
H_{20}	20	7,81 %	8,11 %	—
S_2	64	25,00 %	—	24,67 %
O_4	64	25,00 %	—	—
	256	99,99 %.		

I. 0,2458 gr. Substanz gaben 0,3787 gr. CO_2 und 0,1794 gr. H_2O, was 42,02 % C und 8,11 % H entspricht.

II. 0,2527 gr. Substanz gaben 0,4539 gr. $BaSO_4$ = 24,67 % S.

Versuche mit wässriger und weingeistiger Kalilauge wurden mit dem Diisobutylsulfonmethan in gleicher Weise wie mit dem Diäthylsulfonmethan angestellt; die dabei erhaltenen Resultate stimmten vollständig mit denen überein, die das Diäthylsulfonmethan lieferte. Die Beständigkeit dieser Sulfone ist um so wichtiger, als die Bromsubstitutionsprodukte leicht durch Kalilauge gespalten werden, wobei ein Teil des Sulfones völlige Zersetzung erleidet [1].

---

3. Alkylendisulfone.

Bei allen im Vorhergehenden geschilderten Versuchen bewirkten wässrige oder weingeistige Lösungen von Alkalien keine oder keine nennenswerte Zersetzungen. In scharfem Gegensatz zu diesen Disulfonen steht das Verhalten der Aethylendisulfone, welche, wie Otto und Damköhler [2] gezeigt haben, leicht eine der Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Salz abspalten. Um festzustellen, ob die homologen Körper diese Eigenschaft gleichfalls zeigen, versuchte ich zunächst, Propylendisulfone darzustellen.

Als Propylenbromid und Aethylmerkaptan mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden, trat beim Umschütteln unter spontaner Erwärmung Reaktion ein, durch welche das Propylendiäthylsulfid als ein leicht bewegliches Oel erhalten wurde. Dieses Oel kann nicht ohne Zersetzung destilliert werden; es wurde desshalb, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war, alsbald der Oxydation unterworfen. Diese ging unter starker Erwärmung von Statten; ein Disulfon

---

[1] Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, Seite 159.

[2] R. Otto und H. Damköhler, Journ. prakt. Chem. 30 (2) 171 u. 321.

konnte jedoch hierbei nicht gewonnen werden: die Oxydation führte immer zu einer völligen Zersetzung des Sulfides. Obwohl die Darstellung des Sulfides und die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, blieb das Resultat immer dasselbe. Auch auf anderem Wege, beim Erhitzen von Propylenbromid mit äthylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung, wurde das Propylendiäthylsulfon nicht erhalten.

Zu einem besseren Ergebniss gelangte ich, als an Stelle des Aethylmerkaptans das Phenylmerkaptan angewandt wurde. Das Propylendiphenylsulfid bildet sich leicht, wenn man die äquivalenten Mengen von Propylenbromid, Phenylmerkaptan und Natriumalkoholat in weingeistiger Lösung zusammenbringt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein und ist nach kurzer Zeit beendigt. Man setzt dann Wasser zu dem Reaktionsprodukt, wodurch das Propylendiphenylsulfid als schweres Oel abgeschieden wird, dessen Reinigung durch Destillation nicht möglich war. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte dieses Oel das gewünschte Disulfon, allein stets in so geringen Mengen, dass nach einer Verbesserung der Darstellungsmethode gesucht werden musste. Diese wurde gefunden, als man das Propylenbromid und das Phenylmerkaptan mit einem geringen Ueberschuss von wässriger 10 %iger Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler kochte. Die Reaktion ging glatt vor sich und das hierbei gewonnene Sulfid lieferte wesentlich höhere Ausbeuten von dem Oxydationsprodukte.

Sehr wahrscheinlich wird bei der Oxydation durch die bei Gegenwart von Alkohol bewirkte Reaktion, unter Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Propylenbromid, ein ungesättigtes Sulfid gebildet, welches ein Substitutionsprodukt des Propylens darstellt. Es ist schon anderweitig [1] festgestellt worden, dass aus ungesättigten Sulfiden durch Oxydation überhaupt nie Sulfone erzielt werden können.

[1] Autenrieth. Zur Kenntniss der substituierten Crotonsäuren, Inaug.-Dissert. Erlangen 1888, Seite 40.

Das Sulfon stellt farblose, glänzende, blättrige Krystalle dar, die bei 113° C. schmelzen. In Wasser sind sie in der Kälte nicht, jedoch in der Hitze löslich; ebenso sind sie in kaltem Weingeist, in Aether und Schwefelkohlenstoff nicht oder nur schwer, leichter in heissem Weingeist und in Benzol, sehr leicht in Chloroform löslich.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2$:			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{15}	180	55,55 %	55,78 %	—
H_{16}	16	4,94 %	5,28 %	—
S_2	64	19,75 %	—	19,54 %
O_4	64	19,75 %	—	—
	324	99,99 %.		

I. 0,1901 gr. Substanz gaben 0,388 gr. CO_2 und 0,0905 gr. H_2O = 55,78 % C und 5,28 % H.

II. 0,1526 gr. Substanz gaben 0,2169 gr. $BaSO_4$ = 19,54 % S.

Das Propylendiphenylsulfon ist in Natronlauge nicht löslich; beim Erhitzen scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nur bei starker Verdünnung sich löst, zuerst farblos ist, dann aber bei längerem Erhitzen sich rotbraun färbt, wobei gleichzeitig der Geruch nach Aldehydharz auftritt, der auf eine weitergehende Zersetzung hinweist.

Um die Verseifbarkeit dieses Sulfones zu prüfen, wurden 2 gr. desselben mit 100 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde das noch vorhandene freie Alkali mit $^1{}_{10}$ Normaloxalsäure zurücktitriert. Von letzterer wurden blos 38,5 ccm verbraucht; es waren somit 61,5 ccm Normalkalilauge durch die Verseifungsprodukte des Propylendiphenylsulfones neutralisiert worden. Würde die Abspaltung einer Sulfongruppe aus dem Disulfon erfolgt sein, so wären 61,7 ccm der Normalkalilauge neutralisiert worden. Das

Propylendiphenylsulfon zeigt somit ein Verhalten, welches genau übereinstimmt mit dem Aethylendisulfon. Die Verseifung erfolgt auch hier unter Abspaltung von Benzolsulfinsäure, welche durch die Bildung von Phenylmerkaptan bei Behandlung mit Zink und Salzsäure nachgewiesen wurde.

Das andere Produkt der Verseifung wurde aus der Flüssigkeit, die bei Anwendung der $^1/_{10}$ Normalkalilauge sich kaum gefärbt hatte, durch Ausschütteln mit Aether erhalten, welch' letzterer nach dem Abdunsten eine farblose, dicke Flüssigkeit hinterliess, die Phenylsulfonpropyl- oder Phenylsulfonisopropylalkohol oder aber ein Gemenge beider sein dürfte. Da diese Frage für die vorliegende Untersuchung nicht von Belang ist, wurde ihr nicht näher getreten.

Es war von nicht geringem Interesse, auch die höheren homologen Verbindungen des Propylendisulfones in Beziehung auf ihre Verseifbarkeit zu prüfen. Ich versuchte zu diesem Zwecke, aus Isobutylenbromid und aus Isoamylenbromid entsprechend zusammengesetzte Disulfone zu gewinnen. Indessen scheiterten alle Versuche, diese Körper darzustellen. Als die genannten Bromide mit Phenylmerkaptan und Alkali in wässriger oder in weingeistiger Lösung erhitzt wurden, fand immer, wenn die Reaktion überhaupt eintrat, die Abspaltung von Brom unter gleichzeitiger Bildung von Phenyldisulfid statt, und die Sulfide, durch deren Oxydation die Disulfone gebildet werden sollten, waren somit nicht erhältlich.

Als nach dem Verfahren von Otto[1] versucht wurde, durch Erhitzen der Alkylendibromide mit benzolsulfinsaurem Natrium jene Disulfone zu gewinnen, zeigte sich, dass diese Körper nur sehr schwer auf einander einwirkten. Zu einem ähnlichen Resultat ist Otto[2], welcher dieselben Körper darzustellen versuchte, gelangt. Es

[1] Berichte d. d. ch. G. XIII, 1272.
[2] Berichte d. d. ch. G. XXIII, 1051.

wurde desshalb zur Darstellung von anderen Disulfonen geschritten; von Wichtigkeit war es zunächst, das Verhalten der dem Propylendisulfon isomeren Körper kennen zu lernen, welche aus dem Trimethylenbromid gebildet werden konnten.

---

4. Disulfone, deren Sulfongruppen an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Viel leichter als die Propylendisulfone lassen sich die Trimethylendisulfone darstellen.

Trimethylendiäthylsulfon:

$$\begin{array}{l} CH_2.SO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.SO_2C_2H_5 \end{array} .$$

Das Trimethylendiäthylsulfon wurde glatt und in befriedigender Menge aus dem durch Kondensation von Trimethylenbromid, Aethylmerkaptan und Natriumäthylat bereiteten Trimethylendiäthylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhalten. Es bildet farblose, stark glänzende, fettig sich anfühlende Blättchen, die in kaltem Wasser nur wenig, leicht in heissem Wasser sich lösen. Es ist ferner löslich in siedendem Alkohol; von Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol wird es nur in Spuren aufgenommen. Aus verdünnter, wässriger Lösung krystallisiert es bei ruhigem Stehen in feinen Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183 ° C. In Natronlauge löst sich das Trimethylendiäthylsulfon beim Erhitzen auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder unverändert ab.

Analyse:

Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_2H_5)_2$:			Gefunden: I.	II.
C_7	84	36,84 %	36,63 %	—
H_{16}	16	7,01 %	7,22 %	—
S_2	64	28,07 %	—	27,89 %
O_4	64	28,07 %	—	—
	228	99,99 %.		

I. 0,1743 gr. Substanz gaben 0,2341 gr. CO_2 und 0,1135 gr. H_2O = 36,63 % C und 7,22 % H.

II. 0,0985 gr. Substanz gaben 0,1999 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 27,89 % S.

Das Trimethylendiäthylsulfon ist gegen die Einwirkung von Brom und gegen Oxydationsmittel durchaus beständig.

Trimethylendiphenylsulfon:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array}.$$

Dieser Körper wird leicht nach dem Otto'schen Verfahren zur Darstellung von Sulfonen gewonnen. 20,0 gr. Trimethylenbromid werden mit der weingeistigen Lösung von 32,8 gr. benzolsulfinsaurem Natrium einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und darauf mit Wasser versetzt. Es erfolgt eine krystallinische Ausscheidung, welche beim Umkrystallisieren würfelähnliche Krystalle liefert, die bei 125—126 ° C. schmelzen. In Wasser und kaltem Weingeist ist diese Substanz fast gar nicht, dagegen ziem-

lich leicht in heissem Weingeist, in Benzol, Aether und besonders in Chloroform löslich, nicht jedoch in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute war befriedigend. Von Natronlauge wird der Körper nicht aufgenommen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Trimethylendiphenylsulfones.

Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{15}	180	55,55 %	54,68 %	54,98 %	—
H_{16}	16	4,94 %	5,60 %	5,38 %	—
S_2	64	19,75 %	—	—	20,02 %
O_4	64	19,75 %	—	—	—
	324	99,99 %.			

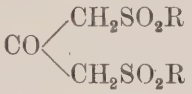
I. 0,2091 gr. Substanz gaben 0,4195 gr. CO_2 und 0,1015 gr. H_2O = 54,68 % C und 5,60 % H.

II. 0,2324 gr. Substanz gaben 0,4685 gr. CO_2 und 0,1125 gr. H_2O = 54,98 % C und 5,38 % H.

III. Die Schwefelbestimmung lieferte 0,1965 gr. $BaSO_4$ aus 0,1235 gr. Substanz = 20,02 % S.

Die beiden Trimethylendisulfone waren gegen Reduktionsmittel beständig. Behufs Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkali wurden je 4 gr. mit je 40 ccm Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt, ohne dass die geringste Einwirkung dabei stattfand. Die angewandten Mengen der beiden Sulfone wurden quantitativ und unverändert wieder gewonnen. Auch konzentrierte Kalilauge wirkte nicht auf dieselben ein. Das Trimethylendiäthylsulfon wurde ausserdem auch einen Tag lang mit 30 %iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gekocht; es blieb dabei unverändert, so dass die in Arbeit genommene Substanz (3 gr.) durch Umkrystallisieren vollständig wieder erhalten wurde.

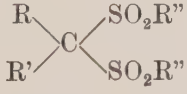
Die beiden Trimethylendisulfone stehen ihrer Zusammensetzung nach in einer nahen Beziehung zu den von Otto[1] dargestellten Disulfonen:



Diese können indessen aus den Trimethylendisulfonen durch Oxydation nicht gewonnen werden, weil die letzteren von Oxydationsmitteln in wässriger Lösung so gut wie gar nicht angegriffen werden.

Die Versuche mit den Disulfonen ergaben somit, dass nur diejenigen Sulfone, welche zwei Sulfongruppen an zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, verseift werden können, und dass hierbei immer nur eine der beiden Sulfongruppen abgespalten wird.

Es ist ferner sehr bemerkenswert, dass die Disulfone von der allgemeinen Formel:



unverseifbar sind, wenn R und R' Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, dagegen leicht verseift werden, wenn wie in den aus Acetessigester gebildeten Sulfonen, R oder R' durch den Essigsäurerest (—CH_2COOR) repräsentiert wird[2].

---

[1] Berichte d. d. ch. G. XIX, 1641.

[2] Baumann: Berichte d. d. ch. G. XIX, 2810. Autenrieth: Ann. Chem. Pharm. 259. 332.

II. Verhalten der Trisulfone.

Allyltriphenylsulfon (Triphenylsulfonpropan).

$$\begin{array}{l} CH_2.SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH.SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2.SO_2C_6H_5 \end{array} .$$

Von den Trisulfonen, bei welchen die Sulfongruppen an drei verschiedene Kohlenstoffatome verteilt sind, stellte ich das Allyltrisulfon dar und zwar nach der Otto'schen Synthese: Allyltribromid (1 Molekül) und benzolsulfinsaures Natrium (3 Moleküle), letzteres in Weingeist gelöst, wurden 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich erhebliche Mengen von Bromnatrium abschieden. Auf Zusatz von Wasser entstand erst eine trübe Lösung, aus welcher allmählig Krystalle sich bildeten. Aus siedendem Weingeist wiederholt umkrystallisiert, stellten dieselben seidenglänzende, farblose Nadeln dar, die bei 226 ° C. schmelzen; in Chloroform, Benzol und heissem Weingeist lösen sie sich ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und in Wasser nur sehr schwer.

Die Analyse liess folgende Zahlen finden:

Berechnet für $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_3$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{21}	252	54,31 %	53,62 %	—	—	—
H_{20}	20	4,32 %	4,61 %	—	—	—
S_3	96	20,68 %	—	19,60 %	19,93 %	20,50 %
O_6	96	20,68 %	—	—	—	—
	464	99,99 %.				

I. 0,1339 gr. Substanz gaben 0,2633 gr. CO_2 und 0,0555 gr. H_2O = 53,62 % C und 4,61 % H.

Bei der Schwefelbestimmung wurden erhalten:

II. aus 0,1298 gr. Substanz 0,1853 gr. $BaSO_4$ = 19,60 % S.

III. aus 0,1445 gr. Substanz 0,2098 gr. $BaSO_4$ = 19,93 % S,

IV. aus 0,0856 gr. Substanz 0,1268 gr. $BaSO_4$ = 20,50 % S.

Der Körper verbrannte bei der Analyse sehr schwer; auch bei den Schwefelbestimmungen war ein Erhitzen bis gegen 400° C. zur völligen Oxydation erforderlich.

Die Ausbeuten an Trisulfon waren sehr schwankend; während ich bei einigen Darstellungen unter verschiedenen Bedingungen (Erhitzen des sulfinsauren Natriums mit Allyltribromid im Wasserbade, im Chlorcalciumbade und im geschlossenen Rohr [bis 150°]) zwar nicht die theoretische Ausbeute, aber doch etwa 50 % derselben erhielt, ergaben andere in gleicher Weise angestellte Versuche viel ungünstigere Resultate: es scheint, dass die Menge des Lösungsmittels eine Rolle dabei spielt, so dass sowohl zu geringer, als zu starker Zusatz von Weingeist hinderlich sein kann.

Das Allyltriphenylsulfon ist in der Kälte in wässrigen Alkalien nicht löslich; in der Wärme findet schnell, ohne dass jedoch vollständige Lösung erfolgt, eine Zersetzung statt, die auch äusserlich durch Gelb- bis Braunfärbung erkennbar war, und wobei Benzolsulfinsäure abgespalten wurde. Es liess sich nun erwarten, dass eine der drei Sulfongruppen (vielleicht die mittlere) zur Abspaltung gelange. Ein quantitativer Versuch lehrte indessen, dass bei längerem Erhitzen die Spaltung jedenfalls weiter geht. Als ein Gramm der Substanz mit 4 %iger Natronlauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, blieben 0,28 gr. ungelöste Substanz zurück, welche durch Schmelzpunkt und Analyse als unverändertes Trisulfon

erkannt wurden. Der wässrigen Lösung, in welcher Benzolsulfinsäure nach Reduktion mit Zink und Salzsäure als Thiophenol durch Bleipapier nachgewiesen wurde, konnte durch Schütteln mit Aether ein Oel entzogen werden, das ein Gemenge von Sulfonen darzustellen scheint. Es wurde dieses Oel nicht weiter untersucht, weil es nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wurde und seine Reinigung mit Schwierigkeiten verknüpft war. Es gehört somit das Allyltriphenylsulfon auch zu den durch Alkalien verseifbaren Sulfonen.

Diese Eigenschaft ist um so bemerkenswerter, als die Trimethylendisulfone, wie gezeigt wurde, vollständig verseifbar sind. Die Sulfongruppen der Trimethylendisulfone können aber nicht anders konstituiert sein als die Sulfongruppen in dem Allyltrisulfon; denn beide Körper können durch ein und dieselbe Reaktion dargestellt werden. Die Verseifbarkeit des Allyltrisulfones muss vielmehr ausschliesslich dadurch bedingt sein, dass in ihm eine dritte Phenylsulfongruppe mit dem mittleren Kohlenstoffatom in Verbindung getreten ist. Die Bindung der Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome scheint somit eine Bedingung für die Spaltbarkeit der Sulfone zu sein.

Bei Versuchen zur Darstellung des Allyltriäthylsulfones wurde zunächst das Allyltriäthylsulfid dargestellt, indem Tribromallyl mit der berechneten Menge von Natriummerkaptid in weingeistiger Lösung zusammengebracht wurde. Dabei findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Einwirkung statt. Die Reaktion wurde durch Erwärmen beendigt; durch Zusatz von Wasser wurde ein dunkel gefärbtes Oel abgeschieden, in welchem das Allyltriäthylsulfid enthalten sein musste. Dieses Oel konnte weder durch Erhitzen mit Wasserdampf noch in vacuo unzersetzt destilliert werden; es wurde deshalb zur Reinigung nur mit Wasser gut gewaschen. Bei der Oxydation desselben wurde jedoch nie ein Trisulfon erhalten, weil dabei stets eine weitergehende Zersetzung eintrat.

Bromallyldiphenylsulfon (Diphenylsulfonmonobrompropan):

$C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$.

Zu einem anderen Resultate führten Versuche, welche unternommen wurden, um das früher beschriebene Allyltriphenylsulfon durch Oxydation des Allyltriphenylsulfids zu gewinnen. Als berechnete Mengen von Tribromallyl und Natriumphenylmerkaptid in weingeistiger Lösung zusammengebracht wurden, trat gleichfalls in der Kälte schon Reaktion ein, welche durch gelindes Erwärmen beendigt wurde, wobei sich Mengen von Bromnatrium ausschieden. Durch viel Wasser wurde aus dem Reaktionsprodukt ein schweres, braunes Oel ausgefällt, welches alsbald mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, da es weder durch Destillation noch auf anderem Wege gereinigt werden konnte. Von diesem Oel war durch einige Versuche festgestellt worden, dass es immer Brom enthielt, welches von beigemengtem Tribromallyl herrühren konnte.

Es war jedoch dieses nicht der Fall, denn bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde ein bromhaltiges Sulfon gewonnen. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass das Sulfid in Benzol gelöst unter starkem Schütteln mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht wurde.

In der Benzollösung schieden sich nach beendeter Oxydation (als keine Entfärbung des Permanganates mehr stattfand) Krystalle ab, die aus siedendem Weingeist umkrystallisiert, farblose Nadeln darstellen, welche bei 160 ° C. schmelzen, in Wasser und Aether sehr schwer und auch in kaltem Weingeist und Benzol wenig löslich waren.

Die Analyse gab Werte, die für ein Bromallyldiphenylsulfon stimmten:

Berechnet für $C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{15}	180	44,66 %	43,81 %	44,51 %	—	—	—
H_{15}	15	3,72 %	4,08 %	3,89 %	—	—	—
S_2	64	15,88 %	—	—	15,19 %	15,31 %	—
O_4	64	15,88 %	—	—	—	—	—
Br	80	19,85 %	—	—	—	—	19,75 %
	403	99,99 %.					

I. Aus 0,1755 gr. Substanz wurden 0,279 gr. CO_2 und 0,0645 gr. H_2O erhalten, gleich 43,81 % C und 4,08 % H.

II. 0,1854 gr. Substanz gaben 0,3026 gr. CO_2 und 0,0650 gr. H_2O, gleich 44,51 % C und 3,89 % H.

III. 0,2945 gr. Substanz gaben 0,3257 gr. $BaSO_4$ = 15,19 % S.

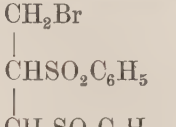
IV. 0,1630 gr. Substanz gaben 0,1817 gr. $BaSO_4$ = 15,31 % S.

V. 0,1900 gr. Substanz gaben 0,0885 gr. AgBr = 19,75 % Br.

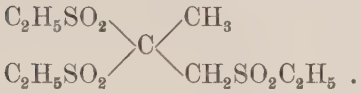
Die Darstellung dieses Körpers wurde oft ausgeführt, weil stets nur wenige Prozente des angewandten Merkaptans erhalten wurden; bei diesen wiederholten Darstellungen wurde Allyltrisulfon nie erhalten.

Wenn man das Bromallyldiphenylsulfon mit Alkalien zusammenbringt und erwärmt, so wird bald Brom und gleichzeitig auch Benzolsulfinsäure abgespalten, welche wie in den früheren Fällen durch Ueberführung in das Merkaptan nachgewiesen wurde. Das andere Zersetzungsprodukt ist ein rotgefärbtes Oel, das krystallinisch erstarrt, von welchem jedoch nicht genügende Mengen erhalten wurden, um eine genaue Untersuchung anstellen zu können.

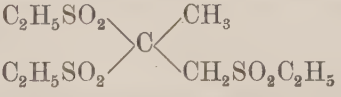
Da in den Disulfonen, welche bisher durch Alkalien verseift werden konnten, immer die beiden Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren, so ist der Schluss berechtigt, dass diese Stellung der Sulfongruppen auch in dem Bromallyldiphenylsulfon vorhanden ist, welches demnach folgende Konstitution besitzt:



Aethylsulfonsulfonal:



Für die ganze Frage der Spaltbarkeit der Sulfone erschien es von Bedeutung, Körper in dieser Beziehung zu untersuchen, die von den stabilsten Sulfonen sich dadurch ableiten, dass zu den schon vorhandenen Sulfongruppen noch eine weitere hinzutritt und zwar in derjenigen Bindung oder Stellung, welche durch die bisherigen Versuche als bedingend für die Spaltbarkeit schon erwiesen worden ist. Eine besonders geeignete Substanz hierfür musste das Sulfonal sein. Gelang es, in diesen Körper in eine der beiden Methylgruppen eine weitere Sulfongruppe einzuführen, so war die oben genannte Bedingung vorhanden, und wenn die aus den bisherigen Versuchen gezogenen Schlüsse über die Spaltbarkeit der Sulfone richtig waren, so musste ein Körper der Konstitution



beim Erhitzen mit Alkalien mindestens e i n e Sulfongruppe abspalten lassen.

Da indessen im Sulfonal selbst eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogen nicht erzielt werden kann, so musste zur Gewinnung eines solchen Körpers von einem Substitutionsprodukt des Acetons ausgegangen werden. Hierzu erschien das Monochloraceton geeignet und einige Versuche, bei deren Ausführung ich von Herrn Dr. W. Autenrieth freundlichst unterstützt wurde, ergaben, dass, wenn man Monochloraceton mit überschüssigem Aethylmerkaptan und konzentrierter Salzsäure heftig schüttelt, so dass unter starker Erwärmung die Reaktion eintritt, nicht blos wie gewöhnlich das Ketonsauerstoffatom durch zwei Sulfidreste ersetzt wird, sondern dass auch an Stelle des Chloratomes eine Sulfidgruppe tritt.

Das Reaktionsprodukt stellt ein gelb gefärbtes Oel dar von eigenartig gewürzigem Geruch, das auf der Salzsäure schwimmt. Die Oxydation dieses Oeles, die wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgeführt und schliesslich durch Erwärmen beendigt wurde, liefert das in kaltem Wasser schwer lösliche Trisulfon. Dieser Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser abgeplattete Nadeln, die in Alkohol in der Kälte wenig, leicht beim Erwärmen löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 137 ° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für $(CH_3)C(SO_2C_2H_5)_2(CH_2SO_2C_2H_5)$:			Gefunden: I.	II.
C_9	108	33,75 %	33,42 %	—
H_{20}	20	6,25 %	6,84 %	—
S_3	96	30,00 %	—	29,34 %
O_6	96	30,00 %	—	—
	320	100,00 %.		

I. Aus 0,3472 gr. Substanz wurden 0,4256 gr. CO_2 und 0,214 gr. H_2O erhalten, gleich 33,42 % C und 6,84 % H.

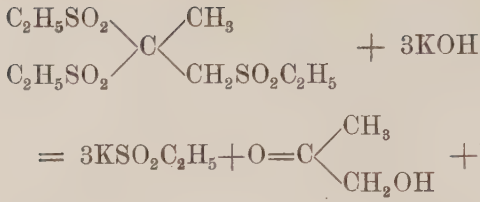
II. 0,2763 gr. Substanz lieferten 0,5901 gr. $BaSO_4$, gleich 29,34 % S.

Dieses Trisulfon zeigt bei der Einwirkung von Alkalien ein sehr bemerkenswertes Verhalten. Es löst sich in kalter Natronlauge nicht auf, wohl aber beim Erwärmen, wobei unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und unter Entwicklung des Geruches, welcher bei Einwirkung von Kalilauge auf Aldehyd bemerkt wird, vollständige Zersetzung eintritt.

Um zu ermitteln, wie weit diese Zersetzung geht, wurden 2 Gramm des Trisulfones mit 30 ccm. Normalkalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dabei färbte sich die Flüssigkeit braun. Beim Zurücktitrieren der Kalilauge wurden nur noch 12,5 ccm. Normaloxalsäure verbraucht. Es sind somit durch die Zersetzungsprodukte aus 2 Gramm des Trisulfons 17,5 ccm. Normalkalilauge neutralisiert worden. In der Flüssigkeit war die Gegenwart der Aethylsulfinsäure durch die Bildung von Aethylmerkaptan bei Einwirkung von nascierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) sofort erkennbar. Berechnet man diejenigen Mengen von Normalkalilauge, welche erforderlich wären, wenn bei Spaltung des Trisulfons drei Moleküle Sulfinsäure gebildet würden, so ergibt sich, dass in diesem Falle zur Neutralisation 18,75 ccm. Normalkalilauge für 2 Gramm des Trisulfons gebraucht würden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2 Gramm des Trisulfones mit 100 ccm. Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt und auf 10 ccm. eingedampft. Dabei wurden zur Neutralisation der Zersetzungsprodukte 19 ccm. der Normalkalilauge verbraucht. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde in diesem Falle mit Aether ausgeschüttelt, wobei sich ergab, dass der Aether keine Spur eines Sulfones aufnahm.

Auch in diesem Falle gab die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure eine sehr reichliche Merkaptan-Entwicklung. Schwefelsäure wurde bei der Verseifung nicht erhalten. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Verseifung des Aethylsulfonsulfonals durch Kalilauge nach folgender Reaktionsgleichung verläuft:



Die Möglichkeit, dass die in dem aus dem Chloraceton gebildeten Trisulfon enthaltenen Sulfongruppen eine andere Konstitution besitzen könnten als im Sulfonal, erscheint von vornherein gänzlich ausgeschlossen. Die Verseifbarkeit muss vielmehr ausschliesslich durch die Bindung von 2 Sulfongruppen an 2 benachbarte Kohlenstoffatome bedingt sein, und diese Erfahrung steht somit in vollem Einklang mit den Beobachtungen von Otto und Damköhler[1] bei den Aethylendisulfonen und den von mir gewonnenen Erfahrungen über das Verhalten des Propylendiphenylsulfones, sowie des Allyltriphenylsulfones. Nur tritt hier zum ersten Male der Fall ein, dass aus einem Trisulfon sämmtliche darin enthaltenen Sulfongruppen leicht und völlig abgespalten werden. Auffällig und eine immerhin seltene Erscheinung ist das Verhalten dieses Trisulfones in jedem Fall, wenn man erwägt, dass das so äusserst beständige Molekül des Sulfonals lediglich durch den Eintritt einer Gruppe, welche in demselben Molekül schon vorher zweimal enthalten ist, eine so wesentliche Aenderung in seinem ganzen Verhalten erfahren hat.

[1] l. c.

Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen.

a) Glyoxal und Aethylmerkaptan.

Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen über die Spaltbarkeit von Polysulfonen war es von einigem Interesse, in gleicher Richtung das Verhalten von Tetrasulfonen zu prüfen. Ich versuchte deshalb, solche Körper darzustellen, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass das Glyoxal mit 4 Molekülen eines einwertigen Merkaptanes zu einem Tetrasulfid sich kondensieren lasse. Durch Oxydation dieses Kondensationsproduktes konnte ein Tetrasulfon erhalten werden, in welchem vier Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche stellte ich mir eine grössere Quantität der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals dar. Eine abgewogene Menge (20,0 gr.) dieser Glyoxalverbindung wurde zunächst mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit lang erhitzt; nach dem Erkalten wurde etwas weniger als die berechnete Menge Aethylmerkaptan hinzugefügt; schon in der Kälte trat beim Umschütteln Reaktion ein unter merkbarer Erwärmung. Auf der Salzsäure schwimmend schied sich alsdann ein gelbbräunliches Oel ab, das durch gelindes Erhitzen von beigemengtem Merkaptan befreit wurde. Nachdem es mit Wasser gewaschen und getrocknet war, wurde versucht, es durch Destillation in vacuo zu reinigen. Bei einem Druck von 21 mm ging

etwa die Hälfte dieses Oeles bei 100—185° C. über, wobei sich sehr unangenehm riechende Produkte bildeten. Eine Reinigung konnte somit auf diesem Wege nicht erzielt werden. Mit Wasserdämpfen ging von dem frisch bereiteten Oel so gut wie gar nichts über. Aus diesen Gründen wurde hier wie in früheren Fällen alsbald zur Oxydation des Sulfides geschritten. Es wurden dabei sehr grosse Mengen von Kaliumpermanganat verbraucht und durch dieselben beträchtliche Mengen von äthylsulfonsaurem Kalium gebildet, welches durch Umkrystallisieren aus Weingeist gereinigt wurde.

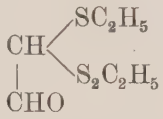
In manchen Fällen wurde gar kein Sulfon erhalten. In anderen, namentlich dann, wenn bei der Kondensation von Glyoxal und Aethylmerkaptan etwas stärker erhitzt wurde, fand sich in der wässrigen, vom Braunstein abfiltrierten Lösung eine geringe Menge eines in Wasser leicht löslichen Sulfones, das der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Dieses Sulfon wurde durch Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser gereinigt und in durchsichtigen Krystallen erhalten, die bei 104° C. schmolzen. Die Lösung dieses Sulfones gab mit Bromwasser eine allmählich sich abscheidende, krystallinische Fällung einer Bromverbindung, die in kaltem Wasser völlig unlöslich ist und durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° C. erhalten wurde. Diese Eigenschaften und eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergaben, dass dieses Bromprodukt nichts anderes ist als das früher schon mehrfach erwähnte Dibromid des Diäthylsulfonmethans, was auch die Analyse des Dibromides bestätigte.

Es wurden dabei erhalten aus:

0,1831 gr. Substanz 0,1107 gr. CO_2 und 0,0513 gr. H_2O, gleich 16,48 % C und 3,11 % H.

Berechnet für $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C 16,75 %	16,48 %
H 2,79 %	3,11 %.

Es war somit durch die Oxydation, wenn auch in geringer Ausbeute, das Diäthylsulfonmethan gebildet worden. Die Entstehung dieses Körpers ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass neben dem Tetrasulfid bei der Einwirkung von Glyoxal auf Merkaptan auch das Disulfid mit der Formel:



entsteht. Nach den von Escales[1] bei der Oxydation der Dithiophenylpropionsäure gemachten Beobachtungen, dass dieser Körper bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Aethylidendiphenylsulfon liefert:

$$CH_3C(SC_6H_5)_2.COOH+4O=CH_3.CH(SO_2C_6H_5)_2+CO_2$$

ist von vornherein zu erwarten, dass das aus Glyoxal und Aethylmerkaptan gebildete Disulfid in gleicher Weise bei der Oxydation das Diäthylsulfonmethan bildet:

$$\begin{array}{l} CH(SC_2H_5)_2 \\ | \\ CHO \end{array} +5O=CH_2(SO_2C_2H_5)_2+CO_2.$$

Es ist auch möglich, dass bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf die Glyoxalverbindung ein Teil des Glyoxals in Glyoxylsäure und Glycolsäure verwandelt wird, und dass erstere mit dem Merkaptan kondensiert bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Diäthylsulfonmethan liefert.

---

[1] R. Escales und E. Baumann: Berichte d. d. ch. G. XIX, 2814.

b) Glyoxal und Phenylmerkaptan.

Da die Thiophenyl- von den Thioäthylderivaten durch Krystallisationsfähigkeit und auch durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, unternahm ich auch Versuche, ein Tetrasulfid aus Glyoxal und Phenylmerkaptan zu bilden.

Phenylmerkaptan wurde in der zehnfachen Menge alkoholischer Salzsäure gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Glyoxalnatriumbisulfit, das gleichfalls mit alkoholischer Salzsäure angerieben war, in der Kälte gemischt. Das Eintreten der Reaktion machte sich durch geringe Erwärmung bemerklich; um die Reaktion zu beendigen, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht bei Seite gestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit siedendem Weingeist extrahiert; nach einigen Tagen bildeten sich blättrige, durchsichtige Krystalle in dem alkoholischen Filtrat, welche durch Umkrystallisieren aus Weingeist und Chloroform, in welch' letzterem sie sehr leicht löslich sind, gereinigt wurden. Die Reinigung dieser Substanz wird am leichtesten bewirkt, wenn man sie in Chloroform löst und aus dieser Lösung durch die zwanzigfache Menge kalten Alkohols ausfällt; die so gewonnene, pulverige Substanz bildet farblose, bei 115° C. schmelzende Krystalle, die weder in kaltem noch in heissem Wasser löslich sind; sie lösen sich in etwa 80 Teilen siedenden Alkohols. Ausser in Chloroform sind sie auch sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Benzol.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben zunächst Werte, die unter sich ziemlich nahe übereinstimmten, aber doch eine einfache Formel nicht berechnen liessen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergaben beispielsweise bei 4 Analysen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	65,18	65,30	65,27	65,45 %
H	6,11	5,65	6,16	5,85 %,

während das nach der Darstellung zu erwartende Tetrathiophenylglyoxal folgende Zahlen erfordert, welche um mehrere Prozente von den gefundenen abweichen:

C 67,53 % H 4,76 %.

Auch die Schwefelbestimmungen, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurden, lieferten bei 4 Analysen die Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
S	25,87	25,32	25,76	26,16 %,

während das Tetrasulfid 27,7 % Schwefel enthalten würde. Dadurch wurde der Gedanke nahe gelegt, dass eine kompliziert zusammengesetzte Sauerstoffverbindung vorliege. Allein alle Versuche, den Sauerstoff, sei es in Form einer Hydroxyl- oder einer Aldehydgruppe (durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Bromwasserstoff und Phenylhydrazin) in der analysierten Substanz nachzuweisen, schlugen fehl, so dass der Schluss, dass ein sauerstoffhaltiger Körper vorliege, in dem chemischen Verhalten dieser Substanz keine Bestätigung fand. Es wurden desshalb von Neuem Verbrennungen und Schwefelbestimmungen ausgeführt, wobei möglichst lang und hoch erhitzt wurde. Bei den Verbrennungen mit Bleichromat wurde die Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt zu sein schien, noch eine halbe Stunde lang in heller Rotglühhitze gehalten. Die Röhren, in welchen die Carius'sche Schwefelbestimmung ausgeführt wurde, blieben zwei Tage lang erhitzt. Die unter solchen Kautelen ausgeführten Analysen gaben schliesslich die Werte, welche dem Tetrasulfid des Glyoxals entsprechen.

I. 0,1691 gr. Substanz gaben 0,4144 gr. CO_2 und 0,0743 gr. H_2O gleich 66,83 % C und 4,88 % H.

II. 0,2352 gr. Substanz lieferten 0,580 gr. CO_2 und 0,1027 gr. H_2O gleich 67,25 % C und 4,85 % H.

III. 0,188 gr. Substanz gaben 0,4660 gr. CO_2 und 0,086 gr. H_2O gleich 67,60 % C und 5,08 % H.

Bei den Schwefelbestimmungen wurden erhalten:

IV. aus 0,1825 gr. Substanz 0,3645 gr. $BaSO_4$, entsprechend 27,39 % S und

V. aus 0,1055 gr. Substanz 0,2125 gr. $BaSO_4$ gleich 27,66 % S.

Berechnet für $CH(SC_6H_5)_2$ | $CH(SC_6H_5)_2$:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{26}	312	67,53 %	66,83 %	67,25 %	67,60 %	—	—
H_{22}	22	4,76 %	4,88 %	4,85 %	5,08 %	—	—
S_4	128	27,70 %	—	—	—	27,39 %	27,66 %
	462	99,99 %.					

Das Tetrasulfid löst sich bei schwachem Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Färbung wie alle Thiophenylderivate. In Alkalien ist der Körper ebenso wenig löslich als in Wasser.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure findet eine lebhafte Einwirkung statt; als Endprodukte dieser Reaktion wurden Schwefelsäure, Oxalsäure und Benzolsulfonsäure bezw. Nitrobenzolsulfonsäure nachgewiesen. Das Auftreten der Oxalsäure konnte immer erst dann konstatiert werden, wenn die Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur einige Zeit lang eingewirkt hatte.

In Brom löst sich das Tetrasulfid unter Wärmeentwicklung auf; beim Stehen entweicht reichlich Brom-

wasserstoff. Verjagt man diesen und das überschüssige Brom, so hinterbleibt ein gelbes Oel, welches zu weiteren Untersuchungen wenig geeignet schien.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure bis 120 ° C. wurden nur Spuren von Phenylmerkaptan abgespalten, während der grössere Teil der Substanz unverändert wieder gewonnen wurde.

Bei Versuchen zur Darstellung eines Sulfones aus dem Tetrasulfid liess ich Kaliumpermanganat unter den verschiedensten Bedingungen einwirken. Es war aber hierbei nicht möglich, auch nur eine Spur von einem Sulfon zu erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung trat stets vollkommene Verbrennung des Körpers ein. Versucht man mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu oxydieren oder leitet man, — was in anderen Fällen sich als besonders vorteilhaft erwies — Kohlensäure in die Lösung des Sulfides ein, so wird nur der kleinste Teil des letzteren von dem Oxydationsmittel angegriffen und auch hierbei entsteht kein Sulfon.

Da die mit dem Glyoxal angestellten Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen gar kein positives Ergebniss lieferten, so wurde von Versuchen zur Gewinnung von Tetrasulfonen aus α- oder β-Diketonen Abstand genommen, da wohl angenommen werden darf, dass diese Körper sich nicht wesentlich anders verhalten.

Schlüsse.

1. Die Disulfone von der Zusammensetzung RRC $(SO_2R)_2$ sind nicht verseifbar, und es hat sich gezeigt, dass für die Beständigkeit der Körper die Zahl der in den Sulfongruppen vorhandenen Kohlenstoffatome ohne Einfluss ist.

2. Die Disulfone von der Zusammensetzung H_2C $(SO_2R)_2$ sind wässriger wie weingeistiger Kalilauge gegenüber beständig. Auch bei längerem Erhitzen mit Natriumäthylat erleiden diese Körper nur eine geringfügige Zersetzung.

3. Von denjenigen Disulfonen, bei welchen die beiden Sulfongruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, haben sich bis jetzt nur die vom Acetessigester abgeleiteten Disulfone als verseifbar erwiesen, wobei zuerst eine und dann auch die zweite Sulfongruppe in Form von Sulfinsäure abgespalten wird [1].

4. Aus den von mir ausgeführten Versuchen geht hervor, dass alle diejenigen Di- und Trisulfone, in welchen zwei Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, verseift werden können.

Die hierher gehörigen Alkylendisulfone verlieren bei der Verseifung nur eine Sulfongruppe, wie Otto und Damköhler [2] bei den Aethylendisulfonen zuerst gezeigt haben.

---

[1] Autenrieth: l. c.

[2] l. c.

Das Aethylsulfonsulfonal, in welchem drei Aethylsulfon-Gruppen auf zwei benachbarte Kohlenstoffatome verteilt sind, erfährt bei der Verseifung eine vollständige Zersetzung, bei welcher drei Moleküle Sulfinsäure abgespalten werden.

5. Aus allen Versuchen über die Verseifbarkeit von Sulfonen geht hervor, dass diese Eigenschaft der Sulfone nicht durch eine verschiedene Konstitution der Sulfongruppe (SO_2), sondern

I. durch die Stellung der Sulfongruppen im Moleküle,

II. durch das Vorhandensein bestimmter anderer Atomkomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medizinischen Fakultät zu Freiburg i. B. auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Professor Dr. E. Baumann ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir durch Rat und That zuteil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen, sei mir an dieser Stelle gestattet.

Freiburg i. B., Sommersemester 1890.

ERNST STUFFER.